

文章编号: 1673-3851 (2011) 05-0658-05

聚醚聚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯涂层剂的研制

董青青^{1a}, 吴明华^{1a,b}, 刘爱莲², 鲍进跃², 柴红梅²

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018;
2. 浪莎控股集团有限公司, 浙江 义乌 322000)

摘要: 采用聚氧化丙烯二醇和聚醚聚硅氧烷二元醇为混合软段, 异佛尔酮二异氰酸酯为硬段合成了有机硅改性水性聚氨酯(Si-WPU)乳液, 研究聚醚聚硅氧烷二元醇的用量对改性水性聚氨酯乳液及其胶膜性能的影响, 并将其应用于棉织物的涂层整理, 测试了改性水性聚氨酯涂层织物的静水压、透湿量、耐洗性、撕破强度以及硬挺度。研究表明: 聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 2%~8%, 改性聚氨酯乳液具有良好的乳液稳定性和较小的粒径, 胶膜能保持聚氨酯原有的拉伸强度, 且具有较好的耐水性和清爽的手感; 采用聚醚聚硅氧烷二元醇改性聚氨酯, 可以明显提高涂层织物的耐水性和透湿性。

关键词: 水性聚氨酯; 聚醚聚硅氧烷二元醇; 耐水性; 织物涂层

中图分类号: TS195.5 **文献标识码:** A

0 引言

水性聚氨酯(WPU)以水为分散介质, 具有安全、环保、使用方便、成本低等优点, 且能较完整地保留溶剂型聚氨酯的特性, 因此成为织物涂层整理的首选材料之一^[1]。但水性聚氨酯分子链中含有亲水链节, 会影响涂层织物的防水性能, 而且低温时手感偏硬。而有机硅具有优异的疏水性、低温柔顺性以及极低的表面能, 用于聚氨酯的改性, 能使两者聚合物优势互补。因此, 有机硅改性水性聚氨酯的研究日益兴起^[2-4]。起初采用有机硅与聚氨酯简单物理共混来改性聚氨酯, 但由于聚硅氧烷和聚氨酯的溶度参数相差较大, 所制备的聚合物相分离较严重, 乳液的稳定性和胶膜的性能较差^[5]。当前共聚改性成为有机硅改性聚氨酯的研究热点, 吴小峰等^[6]采用端羟基聚二甲基硅氧烷的—OH 基团与异氰酸酯的—NCO 反应来改性, 但反应形成极易水解的 Si—O—C 键, 影响产品的性能和稳定性。还有采用羟烷基聚二甲基硅氧烷来改性聚氨酯, 避免改性聚氨酯分子结构内产生 Si—O—C 键而引起的水解, 提高改性水性聚氨酯的稳定性^[7-10]。羟烷基聚二甲基硅氧烷改性聚氨酯应用在织物涂层上的研究甚少。

为此, 本文采用羟基封端的聚醚聚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯, 合成有机硅改性水性聚氨酯(Si-WPU)乳液。通过红外分析表征 Si-WPU 结构; 研究聚醚聚硅氧烷二元醇用量对 Si-WPU 乳液及其胶膜性能的影响; 将 Si-WPU 乳液用于涂层整理, 测试涂层织物的应用性能, 并与未改性聚氨酯、市售聚氨酯产品进行比较。旨在通过这种改性方法制备出一种乳液稳定且粒径小的 Si-WPU 乳液, 用作织物涂层, 赋予其较好的耐水性能、透气性能且手感柔滑等特点。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料: 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 分析纯, 拜耳公司); 聚氧化丙烯二醇(PPG, $M_n=1000$, 工业级, 南京

收稿日期: 2010-10-27

作者简介: 董青青(1986-), 男, 浙江宁波人, 硕士研究生, 主要从事纺织化学品助剂的研究及应用研究。

通讯作者: 吴明华, 电子邮箱: wmh@zstu.edu.cn

金陵化工有限公司);聚醚聚硅氧烷二元醇($M_n=5600$,自制);二羟甲基丙酸(DMPA,工业级,浙江三木化工有限公司);1,4-丁二醇(BDO)、二丁基锡二月硅酸(DBTDL)、三乙胺、丙酮(均分析纯,上海国药化学试剂有限公司);聚醚增稠剂SE(工业级,浙江三木化工有限公司);交联剂XC113(氮丙啶型,工业级,上海泽龙化工有限公司)。织物:纯棉布(经向×纬向,根/cm:64×38,杭州金晶洗染有限公司)。

仪器:LB-550型动态光散射纳米粒度仪(日本Honba公司);TGL-16G型离心机(上海安亭科技有限公司);DSA100型接触角仪(德国KRUSS公司);Nicolet5700型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);SH2-3电子万能材料试验机(美国Instron公司);Minmdf-767型磁棒印花机(奥地利Zimmer公司);ISO-811型抗渗水性测试仪(宁波纺织仪器厂);YGB216型织物透湿量仪(宁波纺织仪器厂);LLY-01型电子硬挺度仪(莱州市电子仪器有限公司);织物撕裂仪(温州市大荣纺织仪器厂)。

1.2 有机硅改性水性聚氨酯的制备

将一定量的PPG和聚醚聚硅氧烷二元醇加入到四口瓶中,搅拌均匀,通入氮气,将一定量的IPDI缓慢滴入,滴毕加入催化剂DBTDL。在75℃下反应1h后,加入一定量的DMPA,升温至85℃,在此温度下继续反应2h后降温至60℃,加入一定量的BDO、丙酮,维持60℃反应30min,降温至室温,加入三乙胺中和15min,加入去离子水,用高速搅拌器分散30min,减压蒸馏脱去丙酮,即制得固含量为30%左右的Si-WPU乳液。

1.3 胶膜的制备

取一定量的聚氨酯乳液均匀地倒入自制的聚四氟乙烯模板上,室温下风干成膜后,在50℃烘24h,再90℃烘3h,取出胶膜,放入干燥器中冷却、待测。

1.4 涂层工艺

将20g聚氨酯乳液、1g增稠剂、1g交联剂和78g水混合配制成涂层浆料,对织物进行涂层,90℃烘干5min,140℃焙烘3min,待测。

1.5 性能测试

1.5.1 乳液性能

a)乳液粒径 采用LB-550动态光散射纳米粒度仪测试乳胶粒径。测试条件为25℃,恒温5min。

b)乳液离心稳定性 在TGL-16G型离心机上,以3000r/min速度离心15min,观察乳液沉降情况。

1.5.2 胶膜性能

a)胶膜吸水率 称取质量为 W_1 的膜,浸入去离子水中,浸泡24h后取出,用滤纸揩去表面液体,然后称其质量 W_2 ,吸湿率按下式计算:

$$\text{吸湿率} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\% \quad (1)$$

b)胶膜水接触角 采用DSA100型接触角仪来测试胶膜表面的水接触角,每个样品测试5个点,取5次的平均值。

c)胶膜力学性能 用刀片将膜样品制成10mm×70mm的细长条,然后用螺旋测微器在每条样品中心位置取3个待测点测出其厚度,然后取平均值。将样品在恒温恒湿条件下($T=20^\circ\text{C}$, $\text{RH}=70\%$)下平衡24h后,在SH2-3电子万能材料试验机上测量,记录断裂时的负荷值和绝对长度,样品夹持长度为50mm,拉伸速率250mm/min。按以下两式分别计算出膜的拉伸强度和断裂伸长率:

$$\text{拉伸强度(MPa)} = \text{断裂负荷值(N)} / (\text{膜的厚度(mm)} \times \text{膜的宽度(mm)}) \quad (2)$$

$$\text{断裂伸长率} = \text{绝对长度(mm)} / \text{夹持长度(mm)} \times 100\% \quad (3)$$

d)红外测试 将乳液成膜烘干,经甲苯和水抽提24h后,采用ATR法在Nicolet5700傅里叶红外光谱仪上测定。

1.5.3 涂层织物应用性能

a)涂层织物静水压 按照FZ/T01004—1991《涂层织物抗渗水性试验方法》标准测试。

b)涂层织物透湿量 按照GB/T12704—1991《织物透湿量测定方法 渗透杯法》标准测试。

c)耐洗性 以10g/LJFC溶液对涂层织物进行振荡洗涤,洗涤温度为30℃。洗涤5min为1次洗涤,洗后于80℃烘干。以涂层织物耐静水压降低为原涂层织物的80%时的洗涤次数为耐洗性评价指标。

d)硬挺度 将涂层织物剪成 25 mm×200 mm 样条,采用 LLY-01 型电子硬挺度仪测定。以硬挺度表示手感,硬挺度越大,手感越差。

e)撕破强度 按照 GB/T3917.1—1997《涂层织物撕破强力试验方法》标准测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

水性聚氨酯(未改性)和聚醚聚硅氧烷二元醇改性聚氨酯的红外光谱图见图 1 所示。

由图 1 可知,两者谱图均在 $3\ 320\ \text{cm}^{-1}$ (N—H 的伸缩振动峰)、 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ (C=O 的伸缩振动峰)、 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ (酰胺 II 键中 N—H 的变形振动峰)处出现氨基甲酸酯特征吸收强峰,在 $2\ 956$ 、 $2\ 920$ 、 $1\ 460$ 、 $1\ 295\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一定强度的脂肪族异氰酸酯的—CH₃、—CH₂ 的特征吸收强峰,表明两者都具有脂肪族聚氨酯结构特征。与未改性水性聚氨酯胶膜相比,改性水性聚氨酯的谱图在 $806\ \text{cm}^{-1}$ 出现归属于 Si—CH₃ 的摇摆振动峰,表明改性水性聚氨酯分子中存在有机硅链段。

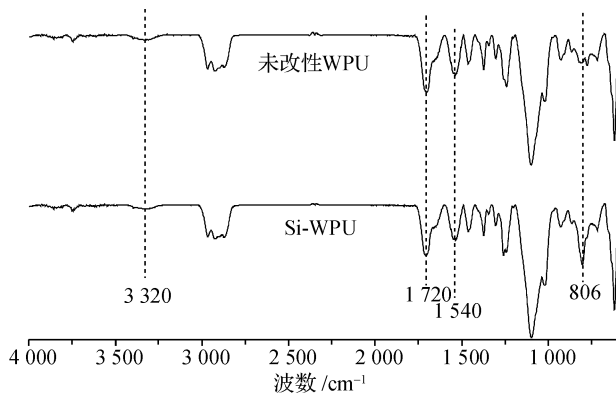


图 1 水性聚氨酯与聚醚聚硅氧烷二元醇改性聚氨酯红外光谱(聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 6%)

2.2 乳液的粒径和稳定性

有机硅的引入会导致聚氨酯的疏水性增加,从而影响改性聚氨酯乳液的稳定性。为此,实验研究了聚醚聚硅氧烷二元醇用量对 Si-WPU 乳液粒径及其稳定性的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 2%~10%,Si-WPU 乳液的平均粒径小,乳液外观呈乳白色或透明带蓝光且稳定性良好。这是由于聚醚聚硅氧烷二元醇为羟基封端的聚醚改性硅油,分子中具有亲水性和疏水性链段,为两亲分子,相对 PPG 聚醚,其疏水性大。采用聚醚聚硅氧烷二元醇替代部分 PPG 合成有机硅改性聚氨酯,势必影响改性聚氨酯的亲水性和疏水性的比例。当聚醚聚硅氧烷二元醇的用量低于 10%,改性聚氨酯分子的亲水性、疏水性比例适宜,具有较好的自乳化功能。但当聚醚聚硅氧烷二元醇用量过大(为 12%时),所合成的有机硅改性聚氨酯分子的亲水性、疏水性比例失调,其乳液稳定性变差,乳液分层。

2.3 胶膜耐水性能

聚氨酯胶膜的吸水率和水接触角可以用于评估胶膜的耐水性。不同聚醚聚硅氧烷二元醇用量的 Si-WPU 胶膜的吸水率和水接触角见图 3 和图 4。

从图 3 和图 4 可知,加入聚醚聚硅氧烷二元醇后,胶膜的吸水率下降,水接触角增大,表明胶膜耐水性提高。因为聚硅氧烷链段与聚氨酯链段的相容性较差,有机硅改性聚氨酯胶乳在烘干成膜过程中易发生分子链重排,形成微相分离,导致聚硅氧烷富集在胶膜表面,胶膜的水接触角增大。同时,胶膜表面的水可润湿性能降低,使得水分子对于胶膜的渗入过程减慢,聚氨酯树脂难以与水分子缔合,胶膜

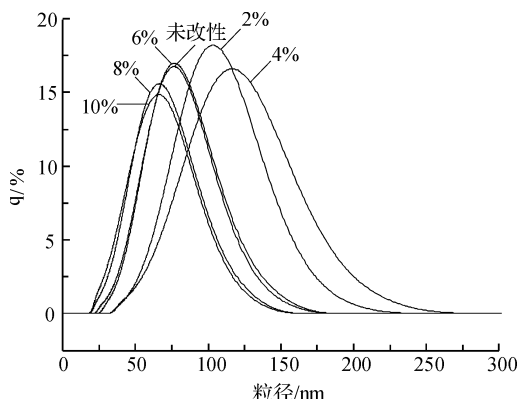


图 2 不同聚醚聚硅氧烷二元醇用量的 Si-WPU 粒径分布图

注:聚醚聚硅氧烷二元醇用量为总聚氨酯预聚体质量百分数(以下相同)。

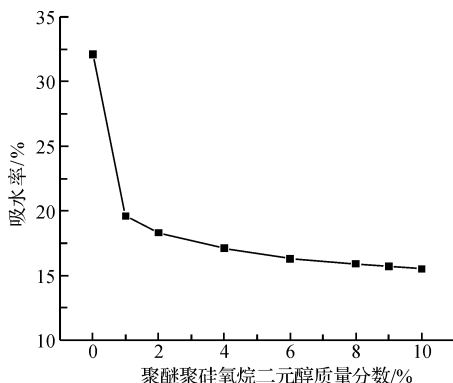


图 3 聚醚聚硅氧烷二元醇用量对 Si-WPU 胶膜吸水率的影响

吸水率下降。继续增加聚醚聚硅氧烷二元醇的用量,富集在胶膜表面的有机硅含量趋于饱和,使得水接触角和吸水率的变化趋势变缓。但当聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 10% 时,水接触角继续增加,胶膜的吸水率反而回升,这与文献[11]中提到的随着有机硅的用量增加,胶膜吸水率一直下降有所不同。一般认为过量的聚醚聚硅氧烷二元醇的加入,胶膜的相分离程度增大,聚氨酯分子间的氢键减弱,无定形区的物理结构增加,最终使胶膜的结构缺陷增大,水分子更容易进入膜内,导致吸水率提高。而富集在胶膜表面的有机硅量却继续增加,因而水接触角继续增加。

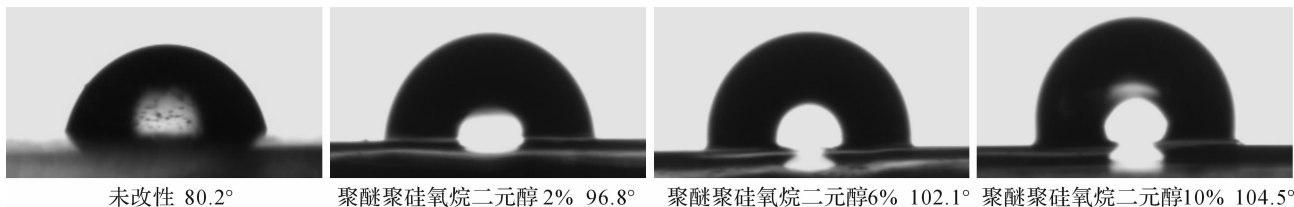


图 4 不同聚醚聚硅氧烷二元醇用量的 Si-WPU 胶膜水接触角

2.4 胶膜力学性能

聚合物的微相分离结构可明显影响材料的力学性能。聚氨酯具有软段和硬段的微相分离结构,通过控制微相分离程度,可以赋予胶膜优良的机械性能。有机硅改性水性聚氨酯一般认为存在两种微相分离状态,一种是软段与硬段的微相分离,这种微相分离程度随着软段用量的增大而增加;另外一种聚硅氧烷软段与聚氨酯分子链的微相分离。聚醚聚硅氧烷二元醇用量会影响这两种微相分离的程度,从而势必影响改性聚氨酯的力学性能^[12]。为此,实验研究了聚醚聚硅氧烷二元醇用量对 Si-WPU 胶膜力学性能的影响,结果见表 1。

表 1 聚醚聚硅氧烷二元醇用量对胶膜力学性能的影响

聚醚聚硅氧烷二元醇用量/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	胶膜外观	胶膜手感
0	12.57	525.6	透明	不滑爽
2	13.69	390.6	透明	柔滑
4	14.75	373.5	微黄	柔滑
6	14.92	321.7	微黄	柔滑
8	12.67	305.5	黄	软
10	10.21	276.2	黄	软而粘

由表 1 可知,聚醚聚硅氧烷二元醇用量小于 6% 时,随着其用量的增加,改性聚氨酯胶膜的拉伸强度增加,断裂伸长率减小。这是因为适量聚醚聚硅氧烷二元醇引入,引起适量改性聚氨酯分子内微相分离所致。随着聚醚聚硅氧烷二元醇用量继续增加,胶膜相分离程度增加,过度的相分离使胶膜结构缺陷增加,胶膜力学性能下降,表现为聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 10% 时,膜的总体力学性能下降明显,膜的手感变得软而粘。当聚醚聚硅氧烷二元醇的用量为 2%~8% 时,能保持聚氨酯原有的拉伸强度且胶膜的手感为柔滑、软而不粘。

2.5 Si-WPU 的涂层应用

综合聚醚聚硅氧烷二元醇用量对乳液及胶膜性能的影响,采用聚醚聚硅氧烷二元醇用量为 6% 的 Si-WPU 乳液用于织物的涂层整理。测定其涂层织物的静水压、透湿量、耐洗性、撕破强度以及硬挺度,并与水性聚氨酯(WPU)和市售的有机硅改性聚氨酯产品(PU328)进行比较,结果见表 2。

表 2 Si-WPU、WPU 及 PU328 的涂层应用性能

涂层剂	涂层织物基本应用性能				
	静水压/mm	透湿量/(g/24h/m ²)	耐洗性/次	硬挺度/cm	撕破强力/N
WPU	186	3216.12	21	3.37	10.4
Si-WPU	322	4811.32	30	2.98	10.8
PU328	291	3729.89	35	3.35	13.6

注:PU328 为一种市售有机硅改性聚氨酯乳液

由表 2 可知,相对水性聚氨酯(WPU),聚醚聚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯涂层织物的静水压、透湿量得到了明显提高,耐洗性也得到一定的提高,硬挺度变小,手感得到改善,并且强力基本不变。

与市售的有机硅改性聚氨酯相比,改性水性聚氨酯的静水压、透湿量和手感均优于市售有机硅改性水性聚氨酯产品,但耐洗性和强力有所不足。结果表明采用适量的聚醚聚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯,可以使涂层织物耐水性能、透湿性能得到较大幅度的提高,且手感柔软,能保持聚氨酯原有的强力。

3 结 论

以聚氧化丙烯二醇和聚醚聚硅氧烷二元醇为混合软段,异佛尔酮二异氰酸酯为硬段合成有机硅改性水性聚氨酯(Si-WPU)乳液,当聚醚聚硅氧烷二元醇用量为2%~8%,Si-WPU乳液具有良好的乳液稳定性及较小的粒径,其胶膜能保持聚氨酯原有的拉伸强度且具有较好的耐水性和手感。将聚醚聚硅氧烷二元醇用量为6%的Si-WPU乳液应用到棉织物的涂层整理,可以明显提高涂层织物的耐水性和透湿性。

参考文献:

- [1] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 12.
- [2] Janusz Kozakiewicz. Polysiloxaneurethanes: new polymers for potential coating applications[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27(6): 123-131.
- [3] Dou Q Z, Wang C C, Cheng C. PDMS-modified polyurethane films with low water contact angle hysteresis[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 20(7): 2170-2179.
- [4] Majumdar P, Webster D C. Surface microtopography in siloxane-polyurethane ethermosets: the influence of siloxane and extent of reaction[J]. Polymer, 2007, 26(3): 7499-7509.
- [5] 傅荣兴, 饶文亮. 水性聚氨酯预聚硅氧烷共混改性的研究[J]. 皮革科技, 1989, 18(10): 15-17.
- [6] 吴小峰, 朱传方, 张 丽, 等. 二羟基硅油改性水性聚氨酯树脂的合成及性能[J]. 应用化学, 2007, 24(9): 1023-1026.
- [7] 姚 明, 李伯耿, 朱春风. 烷基硅油改性水性聚氨酯的制备和性能[J]. 科技通报, 2007, 23(4): 574-577.
- [8] 宋海相, 罗运军, 罗巨涛, 等. 聚醚硅氧烷二元醇改性水性聚氨酯的合成及性能[J]. 上海交通大学学报, 2006, 40(7): 1249-1256.
- [9] 伍胜利, 吴晓波, 李晓莹. 聚醚型硅油改性水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 热固型树脂, 2009, 24(3): 36-38.
- [10] 周 成, 张兴元, 戴家兵, 等. 硅氧烷改性水性聚氨酯的制备及性能[J]. 化学物理学报, 2005, 18(3): 448-452.
- [11] 陈 红, 范曲立, 余学海. 氨基硅油扩链改性水性聚氨酯的研究[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(9): 297-301.
- [12] 罗振寰. 有机硅改性聚氨酯涂层聚合物的合成及其表面性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 16.

Preparation of the Coating Agent on the Fabric with Polyurethane Modified by Polyethersiloxanediol

DONG Qing-qing^{1a}, WU Ming-hua^{1a,b}, LIU Ai-lian², BAO Jin-yue², CHAI Hong-mei²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Advanced Textile Material and Manufacturing Technology; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China; 2. Langsha Group Co., Ltd, Yiwu 322000, China)

Abstract: The emulsion of silicone-modified waterborne polyurethane (Si-WPU) is synthesized with polypropylene oxide polyether and polyethersiloxanediol as the soft segments and isophorone diisocyanate as the hard segment, the effects of polyethersiloxanediol's dosage on the properties of Si-WPU emulsion and its film are investigated, and it is applied to coat the cotton fabric, the hydrostatic pressure, moisture permeability, washing resistant, tearing strength and stiffness of fabric coated with modified waterborne polyurethane tested. The results show that when the dosage of polyethersiloxanediol ranges from 2% to 8%, the emulsion of modified waterborne polyurethane has good stability and a small size of particle, the tensile strength of polyurethane film can be maintained after modified by the silicone, and the water resistance and hand feel of the Si-WPU film are good. The hydrostatic pressure, moisture permeability of the fabric coated with polyurethane modified by polyethersiloxanediol are increased obviously compared with non-modified polyurethane.

Key words: waterborne polyurethane; polyethersiloxanediol; water resistance; coating

(责任编辑: 许惠儿)